

Aqueous ink composition for use in an ink-jet printer

Patent Number: ☐ EP0838508, A3, B1
Publication date: 1998-04-29
Inventor(s): MARRITT WILLIAM ALAN (JP)
Applicant(s):: SEIKO EPSON CORP (JP)
Requested Patent: ☐ JP10183043
Application Number: EP19970118638 19971027
Priority Number(s): JP19960283908 19961025; JP19970153435 19970611
IPC Classification: C09D11/00 ; B41J2/01
EC Classification: C09D11/00C8
Equivalents: DE69706389D, JP3121290B2, ☐ US5871572

Abstract

An aqueous ink composition for ink jet printers, which gives reliable printing performance and yields printed images which have excellent print quality and which dry rapidly is disclosed. The ink compositions are suitable for printing on plain paper. The ink comprises water as the principal solvent, an anionic colorant, pectic acid, a base, and at least one of a penetrable solvent and/or a penetrability-imparting surfactant. The pectic acid is composed primarily of alpha -1,4 linked polygalacturonic acid having a degree of esterification not more than 5% where the degree of esterification is defined as the percentage of the total number of galacturonic acid units in the pectic acid which are esterified.

RECEIVED
NOV - 5 2001
TC 2800 MAIL ROOM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-183043

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-153435

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-283908

(32) 優先日 平8(1996)10月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 ウイリアム、マリット

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録に好ましく用いられる水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 信頼性のある印字性能が得られるとともに、品質に優れかつ迅速に乾燥する画像を形成できる、普通紙への印刷に適当なインクジェットプリンター用水性インク組成物の提供。

【解決手段】 主要溶媒としての水と、アニオン性着色剤と、ペクチン酸と、塩基と、浸透性溶媒および/または浸透性付与界面活性剤を含んでなるインク組成物を用いる。ペクチン酸として、総ガラクトuron酸数に対するメチルエステル化されたガラクトuron酸数の割合として定義されるエステル化度が5%以下のものを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、ペクチン酸とを少なくとも含んでなる、インク組成物。

【請求項2】ペクチン酸が α -1, 4結合ポリガラクトロン酸を主成分とするものであり、かつ総ガラクトロン酸数に対するメチルエステル化されたガラクトロン酸数の割合として定義されるエステル化度が5%以下のものである、請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】エステル化度が3%未満である、請求項2記載のインク組成物。

【請求項4】ペクチン酸の分子量が3,500~30,000である、請求項1~3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】着色剤がアニオン性着色剤である、請求項1~4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記アニオン性着色剤が可溶性アニオン着色剤または分散アニオン着色剤である、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】浸透性溶媒および/または浸透性付与界面活性剤の少なくとも一種を更に含んでなる、請求項1~6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】前記浸透性溶媒が多価アルコールの低級アルキルエーテルである、請求項7に記載のインク組成物。

【請求項9】前記浸透性付与界面活性剤がアニオンまたは非イオン界面活性剤である、請求項7に記載のインク組成物。

【請求項10】前記ペクチン酸をインク組成物中に溶解するのに有効な量の塩基を含んでなる、請求項1~9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項11】前記塩基が有機アミン、第四有機アンモニウムヒドロキシド、または水酸化リチウムである、請求項10に記載のインク組成物。

【請求項12】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1~11のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項13】請求項1~12のいずれか一項に記載のインク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う工程を含んでなる、記録方法。

【請求項14】請求項1~12のいずれか一項に記載のインク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行う工程を含んでなる、インクジェット記録方法。

【請求項15】記録媒体が普通紙である、請求項13または14のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項16】請求項13~15のいずれか一項に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

発明の分野

本発明は、水性インク組成物、とりわけインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【0002】背景技術

文字または画像を記録するインク組成物において、記録物の印刷品質および乾燥速度は重要な性能である。さらに、インクジェット記録に用いられるインク組成物にあっては、ノズルの目詰まりなどを生じさせないなどの信頼性も重要な性能である。ここで、インクジェット記録は、コンピュータにより発生するデジタル信号等に応答してインク滴を生成する非インパクト印刷法である。インク滴は、紙や透明フィルム等の基材に付着する。インクジェットプリンターは、印字品質、低コスト、比較的静かな動作、グラフィック形成能により、商業的に広く受け入れられている。サーマル（バブルジェット）および圧電ドロップ・オン・デマンドプリンターは、市場でとりわけ成功し、オフィスおよび家庭でのパソコン用プリンターとして広く用いられてきている。

【0003】上記のようにインクジェット記録にあっては、主に次の三つの事項、すなわち（1）信頼性、（2）印刷品質、および（3）インクの乾燥速度が重要となる。

（1）信頼性は、典型的には、以下の4つの基準で評価される。その第一は、インク滴重量が経時的に変化せず、かつ良好な方向性が長時間維持されるという連続印刷時における耐久性に関してである。良好な方向性は、ノズルから吐出されたインク滴の角度のずれがノズル面に対して垂直から約 $\pm 0.5^\circ$ 内であることを一般的には意味する。その第二は、印刷が停止している間にノズルが閉塞しないとの断続印刷条件下での耐久性に関してである。その第三は、ノズルに対して限定された量の吸引操作を行うことにより、最初の印刷動作と変わらない印刷動作（すなわちインク滴重量および良好な方向性）を回復し得るヘッド内でのインクの長期保存安定性に関してである。そしてその第四は、高温または低温下での保存およびこれら温度間での温度変化にあってもインクが化学的および物理的に変化しないとの安定性に関してである。

【0004】（2）印刷品質は、一般的には、カラー特性および非カラー画像特性の二つの因子により評価される。インクのカラー特性は、光学濃度、および色相を決定する色座標により測定される。また、非カラー特性とは、画像の精細度を決定するものであり、具体的には解像度（単位面積当たりの液滴数）、1滴当たりの被覆面積、およびエッジの鋭さ若しくは鮮鋭度に関し、さらにサテライト（印刷文字の周囲の漂遊液滴）またはヒゲと一般的に呼ばれるインクがヒゲ状ににじむなどのトッドの周囲における欠陥にも関連する。

【0005】インクジェット記録において重要なことは、良好な印字、具体的にはエッジが鋭くまたは鮮鋭度が高い、そしてヒゲなどの少ない印字が、「普通紙」に

において得られることである。ここで「普通紙」とは、広範な多種多様な市販の記録紙、とりわけ静電コピーに用いられる紙を意味する。このような紙は、インクジェットプリンターの用途に最適化された構造、組成、または特性を付与されていない。しかし、最近、普通紙に優れた印字品質を実現できるインクジェットプリンターが益々要求されてきている。

【0006】(3)インクの乾燥速度は、プリンターの処理速度を決定する重要な因子である。連続給紙型のプリンターでは、印刷された紙上のインクは、次の紙が接触する前に乾燥しなければならない。インクが乾燥しないと汚れが生じる。乾燥は、蒸発と浸透の両面から達成される。この乾燥速度は、水よりも高い蒸気圧を有し、よって水よりも速く蒸発する水混和性共溶媒を使用することにより増加できる。この手法では共溶媒もプリントヘッドのノズルからより迅速に蒸発し、使用していない間にノズルを詰まらせる恐れがあるとの問題を有する。好ましい手法は、インクの紙への浸透速度を増加させる水混和性共溶媒を使用することである。インクと紙との間に界面エネルギーを低下させるジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の浸透剤を使用することが、当該技術分野において広く知られている。

【0007】上記で説明した3つの重要な事項は、相反することがある。例えば、水よりも蒸気圧が高い共溶媒を使用することにより乾燥速度を増すと、インクの信頼性に悪影響を及ぼす恐れがあることは上記したとおりである。また、浸透剤を使用すると、普通紙において印刷物の品質に悪影響を及ぼすことが知られている。したがって、信頼性のある印刷性能および乾燥の迅速性が得られ、かつ普通紙上に優れた品質の画像を形成できるインク組成物が求められているといえる。

【0008】普通紙において良好な品質の画像を得るために行われている手法の一つは、ゲル化開始剤と接触するとゲル化する性質を有するゲル形成種（例えばゲル形成ポリマー）をインクに含有させることである。ゲルの形成により、紙の表面でのインク滴の広がりを抑制することができる。インク滴の広がりが抑制されると、ドットのエッジが鋭くなり、かつヒゲが減少する。

【0009】この手法を用いた一つの方法では、ゲル化開始剤を透明な色素を含まない液体に溶解した後、紙に印刷してから、ゲル形成ポリマーを含有するインクを印刷する。また、この手法を用いた別の方法では、一つの色のインクがゲル化開始剤を含有し、別の色のインクがゲル形成種を含有する。この方法にあつては、これら2つのインクを互いに重ねて印刷するか隣接して印刷したとき、印刷物の品質が顕著に向上する。この概念を用いた理想的な方法では、典型的な普通紙の組成物に含有されるゲル化開始剤の存在下でゲルを形成できるゲル形成ポリマーを使用する。ゲル形成ポリマーとゲル化開始剤の概念を用いた従来技術の例を、以下に示す。

【0010】特開平1-203483号は、水溶性色素と、多価アルコール誘導体と、0.01~2重量%のペクチンとを含有するインク組成物を記載している。このインク組成物の利点は、乾燥が迅速であり、かつ普通紙に良好な品質を有する画像を形成できることにあるとされている。さらに、耐光性および耐水性画像の信頼性が良好であるとされている。

【0011】特開平4-190947号は、少なくとも一つのカルボン酸基、無水カルボン酸またはスルホン酸基を有する水溶性樹脂を含有する第一液体を基材に適用した後、色素と、アルカリ可溶性樹脂と、アルカリとを含有する第二水性インク組成物を適用するインクセットを記載している。第一液体のpHは1~7であり、第二液体のpHは7~12である。ペクチンが、第一液体のカルボン酸基含有水溶性樹脂の一例として実施例において使用され、また水性インク組成物に使用されるアルカリ可溶性樹脂の一例としてペクチンが挙げられている。このインクセットによれば、良好な品質を有する画像が得られるとされている。このインクに含有されるアルカリ可溶性樹脂のpHは、基材上に付着した第一液体に含有される酸性樹脂と接触すると低下する。アルカリ可溶性樹脂のpHが低下すると、この樹脂が記録媒体に付着し、これによって、色素の広がりが抑制される。第一液体の上に、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの隣接領域を印刷すると、インクの境界には、色のにじみも不均一な混合も観察されないとされている。

【0012】また、特開平04-233693号には、pHが1~6の範囲である第一インクと、pHが4~8の範囲である第二インクと、pHが6~10の範囲ある第三インクと、pHが8~13の範囲である第四インクとを用いたインクジェット記録法が記載されている。第一インクは、少なくとも一個のカルボン酸基、無水カルボン酸またはスルホン酸基を有する水溶性樹脂を含有してなる。第二インクは、第一インクと同じ官能基を有する水溶性樹脂か、アルカリ可溶性樹脂を含有する。第三インクおよび第四インクは、アルカリ可溶性樹脂を含有する。ペクチンが、第一インクまたは第二インクのカルボン酸基含有水溶性樹脂として、実施例において使用されている。第二インク、第三インクおよび第四インクに使用されるアルカリ可溶性樹脂の一例として、ペクチンが挙げられている。このインクセットによれば、品質の良好な印刷が得られるとされている。四種のインクのpHが上記のように異なると、いずれか二種のインクの混合により樹脂の少なくとも部分的な付着が生じるか、少なくとも一種のインクの粘度が増加する。この樹脂の付着またはインク粘度の増加により、色素の広がりが制限される。イエロー、マゼンタ、シアン、およびブラックインクの隣接領域を印刷すると、隣接するインクの境界には、色のにじみも不均一な混合も観察されないとされている。

【0013】特開平4-348639号には、少なくとも1個のカルボン酸基、無水カルボン酸またはスルホン酸基を有する水溶性樹脂を含有するイエローインク、マゼンタインクおよびシアンインク並びにアルカリ可溶性樹脂を含有するブラックインクを用いたインクジェット記録法が記載されている。イエローインク、マゼンタインクおよびシアンインクのpHは、ブラックインクのそれよりも低い。逆の組み合わせも記載されている。ベクチンが、カルボン酸基含有水溶性樹脂として実施例においてイエローインクに使用されている。アルカリ可溶性樹脂の一例として、ベクチンが挙げられている。このインクセットによれば、品質が良好な印刷が得られるとされている。ブラックインクのpHが上記のようにイエロー、マゼンタ、およびシアンのpHと異なると、ブラックインクと、イエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクとの混合により樹脂の少なくとも部分的な付着が生じるか、少なくとも一種のインクの粘度が増加する。この樹脂の付着またはインク粘度の増加により、色素の広がりや抑制されるとされている。ブラックインクを、イエロー、マゼンタ、およびシアンの領域に隣接して印刷すると、隣接するインクの境界には、色のにじみも不均一な混合も観察されないとされている。

【0014】米国特許第5476540号には、印刷媒体上の隣接多色領域間の色のにじみを抑制する方法が記載されている。ゲル形成剤と着色剤とを含有する第一組成物を、印刷媒体上で、ゲル化開始剤と着色剤とを有する第二組成物と接触させる。本発明の別の実施態様では、印刷媒体にゲル化開始剤またはゲル形成種を含むが、着色剤を含有しない溶液を浸透させた後、それぞれゲル形成種またはゲル化開始剤を着色剤に加えて含むインクで処理してもよいとされている。ゲル形成種は、ベクチンを含む群から選択される。ゲル化開始剤は、鉱酸、有機酸、トリメチルアンモニウムクロリド並びにカルシウム、マグネシウム、アルミニウムおよび鉄からなる群から選択されイオンを含む群から選択される。印刷媒体上でのゲルの形成が着色剤の移動を妨げ、これによって印刷の品質が向上するとされている。

【0015】米国特許第5112339号は、グリコールまたはグリコールエーテル5〜20重量%と、色素1〜6重量%と、アルギネート0.1〜1重量%を含んだ溶液からなる、普通紙印刷用のインクを開示している。

【0016】米国特許第5133803号には、アルギネート等の高分子量コロイドおよび両性界面活性剤および/または非イオン界面活性剤を含有するインクジェットインクが記載されている。この高分子量コロイドは、アルギン酸、マンノロン酸、カラギーナン、グアーゴム、キサンタンゴム、デキストラン、キチン、キトサンおよびカルボキシメチルセルロースからなる群から選択される。高分子量コロイドが存在すると、印刷品質が改善されるとされている。

【0017】上記で挙げた例のすべては、印刷品質の向上、とりわけインクジェット記録方法と組み合わせられることで顕著な印刷品質の向上が認められる。しかしながら、さらに良好な品質の印刷が実現できるインクが、依然として求められているといえる。

【0018】

【発明の概要】本発明者は、今般、ベクチン酸を含んだインク組成物により良好な印刷品質の画像を普通紙において実現できるとの知見を得た。本発明者の知る限りでは、ベクチン酸をインク組成物に添加したとの報告はなされていない。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0019】よって、本発明は、インクジェット記録用インク組成物に求められる性能を高い次元で実現するインク組成物、特に良好な印刷品質の画像が得られる、とりわけにじみの少ないドットのエッジの鋭いまたは鮮鋭な画像を得ることができるインク組成物の提供をその目的としている。

【0020】そして本発明によるインク組成物は、着色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、ベクチン酸とを少なくとも含んでなるものである。

【0021】

【発明の具体的説明】

インク組成物

本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0022】本発明によるインク組成物は、基本的に、着色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、ベクチン酸とを含んでなる。そして、本発明によるインク組成物によれば、良好な印刷品質の画像が得られる。特に、にじみの少ないドットのエッジの鋭いまたは鮮鋭な画像を得ることができる。本発明が限定的に解釈されないことを条件にその理由を述べれば、本発明によるインク組成物が記録紙、とりわけ普通紙に印字されると、ベクチン酸が、記録紙から溶出する多価カチオン（例えばカルシウムイオンおよびアルミニウムイオン）によりゲル化され、インク組成物中の着色剤の広がりが抑制されることによるものと考えられる。ベクチンも多価カチオンによってゲル化する性質を有するが、その程度は低いことを本発明者は確認している。ベクチンの低いゲル化の性質を勘案すると、ベクチンと類似の構造を有するベクチン酸が顕著にゲル化する性質を有することは意外であったといえる。更に、本発明によるインク組成物は普通紙から溶出する少量の多価カチオンによってゲル化される。上記背景技術に記載されている通り、ゲル化開始剤とゲル形成種とを組み合わせるインク組成物中の成分、とりわけ着

色成分、の移動を阻止するとの概念は既に知られたものである。しかしながら、普通紙から溶出するわずかな多価カチオンがゲル化開始剤としてインク組成物のゲル化を促し、着色剤の移動を阻止し得たこともまた当業者には意外であったといえる。

【0023】ペクチン酸

本発明において用いられるペクチン酸は、 $\alpha-1, 4$ 結合ポリガラクトuron酸から主に構成されているポリマーである。一方、ペクチンはポリガラクトuron酸メチルエステルから主に構成されるものもある。すなわち、本発明において用いられるペクチン酸とは、ポリガラクトuron酸のカルボキシル基が脱メチルエステル化されたものを意味する。本発明においてこの脱エステル化の程度は100%であるのが好ましいが、本発明の上記利点を損なわない範囲でメチルエステルの残存を排除するものではない。本発明の好ましい態様によれば、総ガラクトuron酸数に対するメチルエステル化されたガラクトuron酸数の割合として定義されるエステル化度が5%以下であるのが好ましく、より好ましくは3%未満、最も好ましくは2%未満である。

【0024】従来、食品の分野において、このエステル化度が50%を超えるものは、高メトキシペクチンまたはHMペクチンと呼ばれていた。また、このエステル化度が50%未満のペクチンは、低メトキシペクチンまたはLMペクチンと呼ばれていた。そして、従来、食品の分野において、本発明において用いられるペクチン酸に含まれる程度のエステル化度のものは用途が知られておらず、また一般的に用いられてはいなかった。

【0025】また、ペクチンは、一般的に、ポリガラクトuron酸エステルのブロックが、1, 2結合ラムノースにより時折中断されてなる構造を有する。また、アラビノース、ガラクトース、キシロースおよびフコース糖の中性糖から構成されている分岐鎖を含有している場合がある。よって、ペクチンの脱エステル化によってペクチン酸を得る場合、これらガラクトuron酸以外の成分が分子中に残る可能性がある。本発明にあっては、これらの成分が分子中に残ったペクチン酸を利用することも可能である。しかし、本発明の好ましい態様によれば、使用されるペクチン酸のガラクトuron酸含量は、75重量%を超えるのが好ましく、より好ましくは85重量%を超え、さらに好ましくは90重量%を超える。

【0026】本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用されるペクチン酸の分子量は、3,500~30,000の範囲にあるのが好ましい。分子量がこの範囲にあることで、十分なゲル化形成能と、インクジェット記録に利用可能な適度な粘度（例えば20℃で10センチポイズ未満）を有するインク組成物を得ることができる。

【0027】本発明において用いられるペクチン酸は、ペクチンの脱エステル化によって製造可能である。ペク

チンは、レモン、ライム、グレープフルーツ、オレンジ、マンゴ、リンゴ、ヒマワリ、およびテンサイ等の果物から得られる天然のヒドロコロイドである。ペクチンは、酸性水溶液を用いて柑橘類の果物の皮を抽出することによりプロトペクチンから一般に得られる。典型的な抽出条件は、pHが1~3程度、温度が50~90℃程度において、0.5~70時間程度である。これらの酸性条件下での抽出中、メチルエステル単位の一部が脱エステル化されるが、抽出工程を慎重に制御することで、ガラクトuron酸メチルエステルのガラクトuron酸に対する比が20:1のHMペクチンを得ることができ、典型的には、酸性抽出工程から得られるペクチンは、エステル化度が50%を超えるHMペクチンである。このHMペクチンをさらにアルカリ性または酸性水溶液で処理すると、さらに脱エステル化することができ、LMペクチンに分類されるペクチンを得ることができる。このペクチンを、さらに強アルカリ性のアルコール水溶液により処理するか、酵素触媒（例えば、ペクチンメチルエステラーゼまたはペクチンペクチルヒドロラーゼ）によって処理することによって、完全に脱エステル化することができ、本発明において用いられるペクチン酸を得ることができる。市販のペクチン酸を利用することも可能であり、例えば製品名Polygalacturonic acid（カタログ番号P3889）を、Sigma Chemical社から入手することができる。

【0028】着色剤

本発明によるインク組成物にあって、着色剤は、本発明によるインク組成物の効果を損なわない範囲で、顔料または染料から適宜選択されてよい。本発明の好ましい態様によれば、着色剤としてアニオン着色剤が用いられる。アニオン性着色剤とは、好ましくは可溶性アニオン着色剤または分散アニオン着色剤からなる群から選択される少なくとも一種である。本発明の可溶性アニオン着色剤は、水溶性染料として一般的に知られている。分散アニオン着色剤としては、分散剤により安定化された顔料、および表面に官能基を付与する処理がなされた顔料が挙げられる。

【0029】本発明において用いられる可溶性着色剤は、例えば酸性染料、直接染料、および食品用染料から選択される。このような染料は、カルボン酸および/またはスルホン酸官能基を含有する。これらの染料の中性またはアルカリ性溶液では、酸官能基の一つ以上がイオン化され、その結果、染料がアニオン性となる。染料の添加量は特に限定されないが、好ましくはインクの総重量に対して0.1~20重量%の範囲である。

【0030】本発明において用いられる水溶性染料の具体例としては、カラーインデックスからの以下に示す染料が挙げられる：C. I. アシッドブラック7、C. I. アシッドブラック24、C. I. アシッドブラック26、C. I. アシッドブラック48、C. I. アシッ

ドブラック52、C. I. アシッドブラック58、C. I. アシッドブラック60、C. I. アシッドブラック107、C. I. アシッドブラック109、C. I. アシッドブラック118、C. I. アシッドブラック119、C. I. アシッドブラック131、C. I. アシッドブラック140、C. I. アシッドブラック155、C. I. アシッドブラック156、C. I. アシッドブラック187、C. I. ダイレクトブラック17、C. I. ダイレクトブラック19、C. I. ダイレクトブラック32、C. I. ダイレクトブラック38、C. I. ダイレクトブラック51、C. I. ダイレクトブラック71、C. I. ダイレクトブラック74、C. I. ダイレクトブラック75、C. I. ダイレクトブラック112、C. I. ダイレクトブラック117、C. I. ダイレクトブラック154、C. I. ダイレクトブラック163、C. I. ダイレクトブラック168、C. I. フードブラック1、C. I. フードブラック2、C. I. アシッドレッド1、C. I. アシッドレッド8、C. I. アシッドレッド17、C. I. アシッドレッド32、C. I. アシッドレッド35、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド42、C. I. アシッドレッド57、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド115、C. I. アシッドレッド119、C. I. アシッドレッド131、C. I. アシッドレッド133、C. I. アシッドレッド134、C. I. アシッドレッド154、C. I. アシッドレッド186、C. I. アシッドレッド249、C. I. アシッドレッド254、C. I. アシッドレッド256、C. I. ダイレクトレッド37、C. I. ダイレクトレッド63、C. I. ダイレクトレッド75、C. I. ダイレクトレッド79、C. I. ダイレクトレッド80、C. I. ダイレクトレッド83、C. I. ダイレクトレッド99、C. I. ダイレクトレッド220、C. I. 、ダイレクトレッド224、C. I. ダイレクトレッド227、C. I. アシッドバイオレット11、C. I. アシッドバイオレット34、C. I. アシッドバイオレット75、C. I. ダイレクトバイオレット47、C. I. ダイレクトバイオレット48、C. I. ダイレクトバイオレット51、C. I. ダイレクトバイオレット90、C. I. ダイレクトバイオレット94、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー29、C. I. アシッドブルー62、C. I. アシッドブルー102、C. I. アシッドブルー104、C. I. アシッドブルー113、C. I. アシッドブルー117、C. I. アシッドブルー120、C. I. アシッドブルー175、C. I. アシッドブルー183、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー6、C. I. ダイレクトブルー8、C. I. ダイレクトブルー15、C. I. ダイレクトブルー25、C. I. ダイレクトブルー71、C. I. ダイレクトブルー76、C. I. ダイレ

クトブルー80、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー90、C. I. ダイレクトブルー106、C. I. ダイレクトブルー108、C. I. ダイレクトブルー123、C. I. ダイレクトブルー163、C. I. ダイレクトブルー165、C. I. ダイレクトブルー199、C. I. ダイレクトブルー226、C. I. アシッドイエロー3、C. I. アシッドイエロー17、C. I. アシッドイエロー19、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー25、C. I. アシッドイエロー29、C. I. アシッドイエロー38、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー59、C. I. アシッドイエロー61、C. I. アシッドイエロー72、C. I. ダイレクトイエロー27、C. I. ダイレクトイエロー28、C. I. ダイレクトイエロー33、C. I. ダイレクトイエロー39、C. I. ダイレクトイエロー58、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー100および、C. I. ダイレクトイエロー142。

【0031】分散剤によって安定化された顔料として分類される分散アニオン着色剤は、顔料をアニオン分散剤によって分散させたものが包含される。本明細書において「顔料」とは、有機または無機材料から構成される不溶性着色剤を意味する。印字ヘッドのノズルを通過し、かつ良好に流動でき、さらに分散安定性が良好となるように、粒子の大きさが小さい顔料を使用することが望ましい。好ましい粒子の大きさは、約0.005~15 μ mが一般的であり、好ましくは0.005~5 μ m程度、より好ましくは0.005~1 μ m程度、最も好ましくは0.01~0.3 μ mである。

【0032】アニオン分散剤の具体例としては、以下のようなアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。すなわち、スチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸半エステル樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸樹脂およびロジン変性マレイン酸樹脂などである。アニオン界面活性剤も、また、アニオン分散剤として使用することができる。

【0033】分散剤により安定化された顔料の調製は、当該技術分野において周知である。例えば、特開昭56-147859号、特開昭56-147860号、特開昭58-80368号、特開昭61-200182号、特開昭61-247774号、特開昭61-272278号、特開昭62-568号、特開昭62-101671号、特開昭62-101672号、特開平1-249869号、特開平1-301760号などに記載されている。分散剤により安定化された顔料の添加量は特に限定されないが、好ましくはインクの総重量に対して1.0~20重量%の範囲である。

【0034】表面に官能基が導入された顔料と分類される分散アニオン着色剤とは、例えば顔料粒子表面に、カ

ルボン酸、スルホン酸などの官能基が導入されたものを意味する。この顔料を含有する中性またはアルカリ性の溶液中において、表面の酸性の官能基の一つ以上がイオン化され、その結果、顔料がアニオン性となる。黒色顔料、とりわけカーボンブラックが知られており、例えば、米国、01821-7001、マサチューセッツ州ビレリカにあるCabot Corporation, Special Blacks Divisionから入手できる親水性黒色顔料がある。この表面官能化顔料の平均粒子サイズは、100nm未満である。また、別の具体例としては、オリエント化学工業（大阪府中央区）から入手できるマイクロジェットC-Type CW1およびCW2などがある。これらの顔料の平均粒子サイズは、50nmである。この顔料の使用量は特に限定されないが、好ましくはインクの総重量に対して1.0～2.0重量%の範囲である。

【0035】塩基

ペクチン酸は水に実質的に不溶である。よって、インク組成物に添加される際には、それを水に可溶化する成分の添加が必要である。そのような成分としては、塩基が挙げられる。なお、ペクチン酸は高pH溶液において安定に存在する。一方、ペクチンはpH領域3～4で安定であるが、pHが4を超えるとカルボン酸メチルエステルに対してβ-位でβ脱離が生じる。この反応によりポリマー鎖の切断が生じて、ポリマーの平均分子量が低下する現象が観察される。カルボン酸メチルエステル基をほとんど含有しないペクチン酸は、高pH溶液中でのβ脱離に対して安定である。

【0036】本発明において塩基は、ペクチン酸を溶解するものであり、また印刷された画像の性能を劣化させない限り、特に限定されない。ペクチン酸の溶解は、塩基がペクチン酸のカルボン酸基のほとんどまたは全部を中和し、塩型のペクチン酸が水溶性となるためと予想される。

【0037】塩基の添加量は、ペクチン酸の量に依存すると思われるが、約0.6～1.0モル当量の範囲が一般的にある。信頼性のある印刷性能が得られるインクを配合するために、場合によっては1.0モル当量を超えて塩基を添加することが望ましいことがある。

【0038】本発明において塩基は、無機塩基および有機塩基のいずれも利用することができる。無機塩基の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、メタケイ酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよびアンモニアなどが挙げられる。また、有機塩基の具体例としては、有機アミンおよび第四有機アンモニウムヒドロキシドなどがある。有機アミンとしては、例えば、以下のものが挙げられる：メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピル

アミン、イソプロピルアミン、ジ-イソプロピルアミン、N-メチル-エチルアミン、N-メチル-n-プロピルアミン、N-メチル-イソプロピルアミン、N,N-ジメチル-エチルアミン、N,N-ジメチル-n-プロピルアミン、N,N-ジメチル-イソプロピルアミン、N,N-ジエチル-n-プロピルアミン、N,N-ジエチル-イソプロピルアミン、N,N-ジ-n-プロピル-イソプロピルアミン、N-エチル-n-プロピルアミン、N-エチル-イソプロピルアミン、N-メチル-ジエチルアミン、N-メチル-ジ-n-プロピルアミン、N-メチル-ジ-イソプロピルアミン、N-エチル-ジ-n-プロピルアミン、N-エチル-ジ-イソプロピルアミン、N-メチル-N-エチル-n-プロピルアミン、N-メチル-N-n-プロピル-イソプロピルアミン、N-エチル-N-n-プロピル-イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-エチル-n-ブチルアミン、N-n-プロピル-n-ブチルアミン、N-イソプロピル-n-ブチルアミン、N-メチル-ジ-n-ブチルアミン、N-エチル-ジ-n-ブチルアミン、N-n-プロピル-ジ-n-ブチルアミン、N-イソプロピル-ジ-n-ブチルアミン、N,N-ジメチル-n-ブチルアミン、N,N-ジエチル-n-ブチルアミン、N,N-ジ-n-プロピル-n-ブチルアミン、N,N-ジ-イソプロピル-n-ブチルアミン、N-メチル-N-エチル-n-ブチルアミン、N-メチル-N-n-プロピル-n-ブチルアミン、N-エチル-N-n-プロピル-n-ブチルアミン、N-エチル-N-イソプロピル-n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、N-メチル-sec-ブチルアミン、N-エチル-sec-ブチルアミン、N-n-プロピル-sec-ブチルアミン、N-イソプロピル-sec-ブチルアミン、N-n-ブチル-sec-ブチルアミン、N-メチル-ジ-sec-ブチルアミン、N-エチル-ジ-sec-ブチルアミン、N-n-プロピル-ジ-sec-ブチルアミン、N,N-ジメチル-sec-ブチルアミン、N,N-ジエチル-sec-ブチルアミン、N,N-ジ-n-プロピル-sec-ブチルアミン、N,N-ジ-n-ブチル-sec-ブチルアミン、N-メチル-N-エチル-sec-ブチルアミン、N-メチル-N-n-プロピル-sec-ブチルアミン、N-メチル-N-イソプロピル-sec-ブチルアミン、N-エチル-N-n-プロピル-sec-ブチルアミン、N-エチル-N-イソプロピル-sec-ブチルアミン、N-エチル-N-n-ブチル-sec-ブチルアミン、N-n-プロピル-

N-イソプロピル-sec-ブチルアミン、N-n-プロピル-N-n-ブチル-sec-ブチルアミン、N-イソプロピル-n-ブチル-sec-ブチルアミン、イソブチルアミン、ジ-イソブチルアミン、N-メチル-イソブチルアミン、N-エチル-イソブチルアミン、N-n-プロピル-イソブチルアミン、N-イソプロピル-イソブチルアミン、N-n-ブチル-イソブチルアミン、N-sec-ブチル-イソブチルアミン、N-メチル-ジ-イソブチルアミン、N-エチル-ジ-イソブチルアミン、N-n-プロピル-ジ-イソブチルアミン、N-n-ブチル-ジ-イソブチルアミン、N-sec-ブチル-ジ-イソブチルアミン、N、N-ジメチル-イソブチルアミン、N、N-ジエチル-イソブチルアミン、N、N-ジ-n-プロピル-イソブチルアミン、N、N-ジ-n-ブチル-イソブチルアミン、N-メチル-N-エチル-イソブチルアミン、N-メチル-N-n-プロピル-イソブチルアミン、N-メチル-N-イソプロピル-イソブチルアミン、N-メチル-N-n-ブチル-イソブチルアミン、N-メチル-N-sec-ブチル-イソブチルアミン、N-エチル-N-n-プロピル-イソブチルアミン、N-エチル-N-イソプロピル-イソブチルアミン、N-エチル-N-n-ブチル-イソブチルアミン、N-エチル-N-sec-ブチル-イソブチルアミン、N-n-プロピル-N-イソプロピル-イソブチルアミン、N-n-プロピル-N-n-ブチル-イソブチルアミン、N-n-プロピル-N-sec-ブチル-イソブチルアミン、N-イソプロピル-N-n-ブチル-イソブチルアミン、N-イソプロピル-N-sec-ブチル-イソブチルアミン、N-n-ブチル-N-sec-ブチル-イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジ-tert-ブチルアミン、N-メチル-tert-ブチルアミン、N-エチル-tert-ブチルアミン、N-n-プロピル-tert-ブチルアミン、N-イソプロピル-tert-ブチルアミン、N-n-ブチル-tert-ブチルアミン、N-sec-ブチル-tert-ブチルアミン、N-イソブチル-tert-ブチルアミン、N、N-ジメチル-tert-ブチルアミン、N、N-ジメチル-tert-ブチルアミン、N、N-ジ-n-プロピル-tert-ブチルアミン、N、N-ジ-n-ブチル-tert-ブチルアミン、N-メチル-N-エチル-tert-ブチルアミン、N-メチル-N-n-プロピル-tert-ブチルアミン、N-メチル-N-n-ブチル-tert-ブチルアミン、N-エチル-N-n-プロピル-tert-ブチルアミン、N-エチル-N-n-ブチル-tert-ブチルアミン、N-n-プロピル-N-n-ブチル-tert-ブチルアミン、アミルアミン、ジアミルアミン、N-メチル-アミルアミン、N-エチル-アミルアミン、N-n-プロピル-アミルアミン、N-イソプロピル-アミルアミン、N-n-ブチル-アミルアミン、

N-sec-ブチル-アミルアミン、N-イソブチル-アミルアミン、N-tert-ブチル-アミルアミン、N-メチル-ジ-アミルアミン、N-エチル-ジ-アミルアミン、N,N-ジメチル-アミルアミン、N,N-ジエチル-アミルアミン、N-メチル-N-エチル-アミルアミン、イソアミルアミン、ジ-イソアミルアミン、N-メチル-イソアミルアミン、N-エチル-イソアミルアミン、N-n-プロピル-イソアミルアミン、N-イソプロピル-イソアミルアミン、N-n-ブチル-イソアミルアミン、N-sec-ブチルイソアミルアミン、N-イソブチル-イソアミルアミン、N-tert-ブチル-イソアミルアミン、N-アミル-イソアミルアミン、N-メチル-ジ-イソアミルアミン、N-エチル-ジ-イソアミルアミン、N,N-ジメチル-イソアミルアミン、N,N-ジエチル-イソアミルアミン、N-メチル-N-エチル-イソアミルアミン、1-メチルブチルアミン、ジ-(1-メチルブチル)アミン、N-メチル-1-メチルブチルアミン、N-エチル-1-メチルブチルアミン、N-n-プロピル-1-メチルブチルアミン、N-イソプロピル-1-メチルブチルアミン、N-n-ブチル-1-メチルブチルアミン、N-sec-ブチル-1-メチルブチルアミン、N-イソブチル-1-メチルブチルアミン、N-tert-ブチル-1-メチルブチルアミン、N-アミル-1-メチルブチルアミン、N-イソアミル-1-メチルブチルアミン、N-メチル-ジ-(1-メチルブチル)-アミン、N-エチル-ジ-(1-メチルブチル)-アミン、N,N-ジメチル-1-メチルブチルアミン、N,N-ジエチル-1-メチルブチルアミン、N-メチル-N-エチル-1-メチルブチルアミン、2-メチルブチルアミン、ジ-(2-メチルブチル)アミン、N-メチル-2-メチルブチルアミン、N-エチル-2-メチルブチルアミン、N-n-プロピル-2-メチルブチルアミン、N-イソプロピル-2-メチルブチルアミン、N-n-ブチル-2-メチルブチルアミン、N-sec-ブチル-2-メチルブチルアミン、N-イソブチル-2-メチルブチルアミン、N-tert-ブチル-2-メチルブチルアミン、N-アミル-2-メチルブチルアミン、N-イソアミル-2-メチルブチルアミン、N-(1-メチルブチル)-2-メチルブチルアミン、N-メチル-ジ-(2-メチルブチル)-アミン、N-エチル-ジ-(2-メチルブチル)-アミン、N,N-ジメチル-2-メチルブチルアミン、N,N-ジエチル-2-メチルブチルアミン、N-メチル-N-エチル-2-メチルブチルアミン、1-エチルプロピルアミン、ジ-(1-エチルプロピル)アミン、N-メチル-1-エチルプロピルアミン、N-エチル-1-エチルプロピルアミン、N-n-プロピル-1-エチルプロピルアミン、N-イソプロピル-1-エチルプロピルアミン、N-n-ブチル-1-エチルプロピルアミン、N-sec-ブチル-1-エチル

-ジメチル-ヘキシルアミン、N-メチル-N-エチル-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジ-シクロヘキシルアミン、N-メチル-シクロヘキシルアミン、N-エチル-シクロヘキシルアミン、N-n-プロピル-シクロヘキシルアミン、N-イソプロピル-シクロヘキシルアミン、N-n-ブチル-シクロヘキシルアミン、N-sec-ブチル-シクロヘキシルアミン、N-イソブチル-シクロヘキシルアミン、N-tert-ブチル-シクロヘキシルアミン、N-アミル-シクロヘキシルアミン、N-イソアミル-シクロヘキシルアミン、N-(1-メチルブチル)-シクロヘキシルアミン、N-(2-メチルブチル)-シクロヘキシルアミン、N-(1-エチルプロピル)-シクロヘキシルアミン、N-(tert-アミル)-シクロヘキシルアミン、N、N-ジメチル-シクロヘキシルアミン、N、N-ジエチル-シクロヘキシルアミン、N-メチル-N-エチル-シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、N-メチル-ヘプチルアミン、N-エチル-ヘプチルアミン、N-n-プロピル-ヘプチルアミン、N-イソプロピル-ヘプチルアミン、N-n-ブチル-ヘプチルアミン、N-sec-ブチル-ヘプチルアミン、N-イソブチル-ヘプチルアミン、N-tert-ブチル-ヘプチルアミン、N-アミル-ヘプチルアミン、N-イソアミル-ヘプチルアミン、N-(1-メチルブチル)-ヘプチルアミン、N-(2-メチルブチル)-ヘプチルアミン、N-(1-エチルプロピル)-ヘプチルアミン、N-(tert-アミル)-ヘプチルアミン、N、N-ジメチル-ヘプチルアミン、N、N-ジエチル-ヘプチルアミン、N-メチル-N-エチル-ヘプチルアミン、シクロヘプチルアミン、N-メチル-シクロヘプチルアミン、N-エチル-シクロヘプチルアミン、N-n-プロピル-シクロヘプチルアミン、N-イソプロピル-シクロヘプチルアミン、N-n-ブチル-シクロヘプチルアミン、N-sec-ブチル-シクロヘプチルアミン、N-イソブチル-シクロヘプチルアミン、N-tert-ブチル-シクロヘプチルアミン、N-アミル-シクロヘプチルアミン、N-イソアミル-シクロヘプチルアミン、N-(1-メチルブチル)-シクロヘプチルアミン、N-(2-メチルブチル)-シクロヘプチルアミン、N-(1-エチルプロピル)-シクロヘプチルアミン、N-(tert-アミル)-シクロヘプチルアミン、N、N-ジメチル-シクロヘプチルアミン、N、N-ジエチル-シクロヘプチルアミン、N-メチル-N-エチル-シクロヘプチルアミン、オクチルアミン、N-メチル-オクチルアミン、N-エチル-オクチルアミン、N-n-プロピル-オクチルアミン、N-イソプロピル-オクチルアミン、N-n-ブチル-オクチルアミン、N-sec-ブチル-オクチルアミン、N-イソブチル-オクチルアミン、N-tert-ブチル-オクチルアミン、N、N-ジメチル-オクチルアミン、N-メチル-N-エチル-

オクチルアミン、シクロオクチルアミン、N-メチル-
 シクロオクチルアミン、N-エチル-シクロオクチルア
 ミン、N-n-プロピル-シクロオクチルアミン、N-
 イソプロピル-シクロオクチルアミン、N-n-ブチル-
 シクロオクチルアミン、N-sec-ブチル-シクロ
 オクチルアミン、N-イソブチル-シクロオクチルアミ
 ン、N-tert-ブチル-シクロオクチルアミン、
 N,N-ジメチル-シクロオクチルアミン、ノニルアミ
 ン、N-メチル-ノニルアミン、N-エチル-ノニルア
 ミン、N-n-プロピル-ノニルアミン、N-イソプロ
 ピル-ノニルアミン、N,N-ジメチル-ノニルアミ
 ン、デシルアミン、N-メチル-デシルアミン、N-エ
 チル-デシルアミン、N,N-ジメチル-デシルアミ
 ン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリ
 エタノールアミン、N-メチル-モノエタノールアミ
 ン、N-エチル-モノエタノールアミン、N-n-プロ
 ピル-モノエタノールアミン、N-イソプロピル-モノ
 エタノールアミン、N-n-ブチル-モノエタノールア
 ミン、N-sec-ブチル-モノエタノールアミン、N-
 イソブチル-モノエタノールアミン、N-tert-
 ブチル-モノエタノールアミン、N,N-ジメチル-モ
 ノエタノールアミン、N,N-ジエチル-モノエタノ
 ールアミン、N,N-ジ-n-プロピル-モノエタノ
 ールアミン、N,N-ジ-n-ブチル-モノエタノールア
 ミン、N-メチル-N-エチル-モノエタノールアミ
 ン、N-メチル-N-n-プロピル-モノエタノールアミ
 ン、N-メチル-N-n-ブチル-モノエタノールアミ
 ン、N-エチル-N-n-プロピル-モノエタノールア
 ミン、N-エチル-N-n-ブチル-モノエタノールア
 ミン、N-n-プロピル-N-n-ブチル-モノエタノ
 ールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、N-エ
 チル-ジエタノールアミン、N-n-プロピル-ジエ
 タノールアミン、N-イソプロピル-ジエタノールアミ
 ン、N-n-ブチル-ジエタノールアミン、N-sec-
 ブチル-ジエタノールアミン、N-イソブチル-ジエ
 タノールアミン、N-tert-ブチル-ジエタノール
 アミン、2-アミノ-1-プロパノール、N-メチル-
 2-アミノ-1-プロパノール、N-エチル-2-アミ
 ノ-1-プロパノール、N-n-プロピル-2-アミノ
 -1-プロパノール、N-イソプロピル-2-アミノ
 -1-プロパノール、N-n-ブチル-2-アミノ-1-
 プロパノール、N-sec-ブチル-2-アミノ-1-
 プロパノール、N-イソブチル-2-アミノ-1-プロ
 パノール、N-tert-ブチル-2-アミノ-1-プロ
 パノール、N,N-ジメチル-2-アミノ-1-プロ
 パノール、N,N-ジエチル-2-アミノ-1-プロ
 パノール、N,N-ジ-n-プロピル-2-アミノ-1-
 プロパノール、N,N-ジ-n-ブチル-2-アミノ-
 1-プロパノール、N-メチル-N-エチル-2-アミ
 ノ-1-プロパノール、N-メチル-N-n-プロピル

-2-アミノ-1-プロパノール、N-メチル-N-n-
 ブチル-2-アミノ-1-プロパノール、N-エチル-
 -N-n-プロピル-2-アミノ-1-プロパノール、
 N-エチル-N-n-ブチル-2-アミノ-1-プロ
 パノール、N-n-プロピル-N-n-ブチル-2-アミ
 ノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノ
 ール、N-メチル-3-アミノ-1-プロパノール、N-
 エチル-3-アミノ-1-プロパノール、N-n-プロ
 ピル-3-アミノ-1-プロパノール、N-イソプロ
 ピル-3-アミノ-1-プロパノール、N-n-ブチル-
 3-アミノ-1-プロパノール、N-sec-ブチル-
 3-アミノ-1-プロパノール、N-イソブチル-3-
 アミノ-1-プロパノール、N-tert-ブチル-3-
 アミノ-1-プロパノール、N,N-ジメチル-3-
 アミノ-1-プロパノール、N,N-ジエチル-3-ア
 ミノ-1-プロパノール、N,N-ジ-n-プロピル-
 3-アミノ-1-プロパノール、N,N-ジ-n-ブチ
 ル-3-アミノ-1-プロパノール、N-メチル-N-
 エチル-3-アミノ-1-プロパノール、N-メチル-
 N-n-プロピル-3-アミノ-1-プロパノール、N-
 メチル-N-n-ブチル-3-アミノ-1-プロパノ
 ール、N-エチル-N-n-プロピル-3-アミノ-1-
 プロパノール、N-エチル-N-n-ブチル-3-ア
 ミノ-1-プロパノール、N-n-プロピル-N-n-
 ブチル-3-アミノ-1-プロパノール、モノイソ
 プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミ
 ン、トリイソプロパノールアミン、N-メチル-ジ
 イソプロパノールアミン、N-エチル-ジイソ
 プロパノールアミン、N-n-プロピル-ジイソ
 プロパノールアミン、N-イソブチル-ジイソ
 プロパノールアミン、N-sec-ブチル-ジイ
 ソプロパノールアミン、N-イソブチル-ジイソ
 プロパノールアミン、N-tert-ブチル-ジイソ
 プロパノールアミン、アニリン、N-メチルアニ
 リン、N,N-ジメチルアニリン、N-エチルアニ
 リン、N,N-ジエチルアニリン、N-メチル-N-
 エチルアニリン、ベン
 ジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N,N-ジ
 メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミ
 ン、N,N-ジエチルベンジルアミン、N-メチル-
 N-エチル
 ベンジルアミン、モルホリン、N-メチルモル
 ホリン、N-エチルモルホリン、N-n-プロピル
 モルホリン、N-イソプロピルモルホリン、N-n-
 ブチルモルホリン、N-sec-ブチルモルホリン、
 N-イソブチルモルホリン、N-tert-ブチルモ
 ルホリン、N-アミ
 ルモルホリン、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコ
 リン、4-ピコリン、2,3-ルチジン、2,4-ルチ
 ジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ル
 チジン、3,5-ルチジン、2,4,6-コリジン、2-
 エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチル
 ピリジン、ビベラジン、N-メチルビベラジン、N,N

ージメチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N, N'-ジエチルピペラジン、N-メチル-N'-エチルピペラジン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-エチル-ピペリジン、N-n-プロピルピペリジン、N-イソプロピルピペリジン、エチレンジアミン、N-メチル-エチレンジアミン、N, N'-ジメチル-エチレンジアミン、N, N'-トリメチル-エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-エチレンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、N, N'-ジエチル-エチレンジアミン、N, N'-トリエチル-エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチル-エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-トリメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N-エチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N'-トリエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチル-1, 2-プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、ペンタ-N-メチル-ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、ヘキサ-N-メチル-トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ヘプタ-N-メチル-トリエチレントトラアミン、ジー-n-プロパノールアミン、トリ-n-プロパノールアミン。

【0039】第四有機アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリー-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリー-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリー-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリー-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、n-プロピルトリー-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、n-プロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、n-ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、n-アミルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、n-ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、n-ヘプルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、n-オクトルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

【0040】本発明を、浸透剤と塩基との相溶性の観点から見ると、塩基として、無機塩基よりも有機アミンまたは第四級アンモニウムヒドロキシの利用が好ましいことがある。

【0041】本発明によるインク組成物において、浸透剤が20重量%以下であれば、ペクチン酸と無機塩基との組み合わせまたはこのペクチン酸と有機アミンまたは第四級アンモニウムヒドロキシとの組み合わせのいずれであってもよい。

【0042】一方、水より蒸気圧の低い浸透剤を使用し、かつこのインク組成物が印刷ヘッド中で長時間放置された場合、水は浸透剤よりも早く失われていき、その結果インク組成物中の浸透剤の相対濃度が上昇してしまうことがある。このように浸透剤の存在比が相対的に高くなったインク組成物中では、ペクチン酸と無機塩基との組み合わせはペクチン酸と有機塩基との組み合わせより相溶性が低くなってしまい、インク組成物の安定性が損なわれてしまうおそれがある。本発明者等の得た知見によれば、1重量%ペクチン酸と、一般的に使用されている浸透剤であるジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル50重量%からなる水溶液と、無機塩基、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなど、との組み合わせはごくわずかにゲル化する傾向がある。これに対して、トリエチルアミン、モルフォリン、シクロヘキシルアミンなどの有機アミンまたは第四級アンモニウムヒドロキシにおいては、このようなゲル化は生じないからである。

【0043】上記のように無機塩基はゲル化の傾向を有するものである。その傾向は、より具体的には、ペクチン酸を1重量%としたまま、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを50~70重量%と増加させた水溶液においては、水酸化リチウム<<アンモニア<水酸化ナトリウム、水酸化カリウムであった。よって、無機塩基を利用する場合には、水酸化リチウムの利用が好ましい。また、インク組成物の調製にあたっては、水酸化リチウム-水和物の利用が好ましい。無水水酸化リチウムは、大気から二酸化炭素および水分を容易に吸収する性質を有するため、取り扱いの観点から一水和物が好ましい。

【0044】一方で、無機塩基の利用は、着色剤がアニオン性着色剤である場合、その着色剤の溶解または分散性の観点から、有機塩基の使用よりも好ましいことがある。印字濃度などの印刷品質と印字の信頼性との両面において、着色剤が水性媒体に対して高溶解性または高分散性であることが、インクジェット記録用インク組成物において望ましい性能であることは最も明白である。さらに、無機塩基は、有機塩基と比較して、ペクチン酸の溶解性においても優れていることから、その利用が望ましいことがある。

【0045】浸透性溶媒

本発明によるインク組成物は、浸透性の溶媒を含んでなるのが好ましい。この浸透性溶媒の添加によって乾燥時間の短いインク組成物を得ることができる。

【0046】浸透性溶媒の好ましい例としては多価アルコール類の低級アルキルエーテルが挙げられる。その具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノsec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-アミルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノsec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどが挙げられる浸透性溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは1〜20重量%の範囲である。

【0047】浸透性付与界面活性剤

本発明によるインク組成物は、前記の浸透性溶媒に代えてまたはそれに加えて浸透性付与界面活性剤を含んでなるのが好ましい。

【0048】浸透性付与界面活性剤の好ましい例としては、アニオンまたは非イオン界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤の具体例としては、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホネートおよび高級アルコールリン酸エステル塩などが挙げられる。非イオン界面活性剤の具体例としては、アセチ

レンジオールのエチレンオキシド付加物、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、脂肪族エチレンオキシド付加物、高級アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミン脂肪酸アミドおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体などが挙げられる。

【0049】米国、18195、ペンシルベニア州アレクサントにあるAir Products and Chemicals, Inc.より入手できるアセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物が好ましく使用される。これらの例としては、サーフィノール465（エトキシ化テトラメチルデシンジオール）、サーフィノールCT-136（アセチレン系ジオールとアニオン界面活性剤との配合物）、サーフィノールGA（アセチレン系ジオール配合物）およびサーフィノールTG（エチレングリコールへのアセチレン系ジオールの配合物）が挙げられる。

【0050】インクにおける浸透性付与界面活性剤の添加量は特に限定されないが、好ましくは、0.01〜5重量%の範囲である。

【0051】他の成分

本発明によるインク組成物は、上記した成分の他に、下記の水溶性有機溶媒を含むことができる。この水溶性有機溶媒の具体例としてはイソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；エチルアセテート、プロピレノールボネート等のエステル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール等の多価アルコール類；尿素、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素含有化合物；ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド等のイオウ含有化合物などが挙げられる。

【0052】本発明によるインク組成物は、上記溶媒の他に、pH緩衝剤、殺生剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤および酸化防止剤を含むことができる。

【0053】インクのすべての成分の量は、インクの粘度が20℃で10センチポイズ未満であるように選択されるのが好ましい。

【0054】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0055】ヘクサチン酸の製造およびその物性の測定

以下の実施例で使用されるペクチン酸を、以下の方法により調製した。HMペクチン(BA-KING, The Copenhagen Pectin Factory社製)を、イソプロパノールと水とからなる溶液(60:40)に、10重量%の濃度でスラリー化した。HMペクチンの重量の半分の量の水酸化ナトリウムを、スラリーに添加し、混合したスラリーを40℃で3日間攪拌した。固形物を濾取し、イソプロパノールと水とからなる溶液(60:40)を用いてよく洗浄した。次に、固形物を過剰量の水に懸濁し、さらに1Mシュウ酸水溶液をゆっくりと添加することにより、懸濁液のpHを約1.5に調整した。酸性化された懸濁液を24時間攪拌した後、固体ペクチン酸を濾取した。得られた固形物をまずエタノールと水とからなる溶液(60:40)でよく洗浄した後、エタノールで洗浄し、その後真空下で乾燥し、ペクチン酸を得た。

【0056】得られたペクチン酸の分子量は、SmitおよびBryantの粘度基準法(Journal of Food Science, 第32巻、第197頁、1967)により測定した結果、5,000~15,000の範囲であった。

【0057】また、得られたペクチン酸のガラクトuron酸含量を、以下の方法により測定した。ペクチン酸の500mg試料とエタノール(2ml)とを、250ml三角フラスコに移した。次に、煮沸したばかりの脱イオン水100mlとフェノールフタレイン指示薬溶液5滴とをフラスコに添加した。攪拌しながら混合物を標準化0.1N水酸化ナトリウム溶液で、特徴的な淡ピンク色となるまで滴定した。滴定の結果を、V(単位:ml)として記録する。ガラクトuron酸の百分率を、 $(V \times 1941) / (\text{試料重量 (mg)})$ から算出した。その結果、ガラクトuron酸含量は85~90%であった。

【0058】なお、以下の比較例で使用したペクチンは、エステル化度が約28%である市販のLMペクチン(製品名:LM-104AS, The Copenhagen Pectin Factory社製)である。

【0059】また、下記の実施例および比較例のインク組成物は、公平な比較のために、粘度をほぼ同じ値、20℃で約4.1センチポイズに調整した。さらに、インクのすべてを、これらが同一またはほぼ同一の表面張力、約33ダイン/cmを有するように配合した。

【0060】実施例1

ペクチン酸2.00gとジ-n-プロピルアミン0.90gとを、超純水97.10gに攪拌しながら溶解した。濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離(遠心加速度:80,000×g)し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。上記上澄み液30.0gを、カヤラススープライエローRL(商品名、日本化薬(株)製、C.I.ダイレクトイエロー86)2.5g、グリセロール5.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエー

テル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水48.7gからなる溶液に添加した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0061】実施例2

ペクチン酸2.00gとシクロヘキシルアミン0.84gとを、超純水97.16gに攪拌しながら溶解した。濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離(遠心加速度:80,000×g)し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。上記上澄み液30.0gを、カヤクリルローダミンFB(商品名、日本化薬(株)製、C.I.アシッドレッド52)2.5g、グリセロール5.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水48.7gからなる溶液に添加した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0062】実施例3

ペクチン酸2.00gとモルホリン0.78gとを、超純水97.22gに攪拌しながら溶解した。濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離(遠心加速度:80,000×g)し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。上記上澄み液30gを、カヤラスターコイズブルー(商品名、日本化薬(株)製、C.I.ダイレクトブルー86)3.5g、グリセロール5.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水47.7gからなる溶液に添加した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0063】実施例4

ペクチン酸2.00gと30%トリメチルアミン水溶液1.71gとを、超純水96.29gに攪拌しながら溶解した。濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離(遠心加速度:80,000×g)し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。上記上澄み液30gを、フードブラック2(C.I.フードブラック2)2.0g、グリセロール5.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水49.2gからなる溶液に添加した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0064】実施例5

ペクチン酸のカリウム塩(商品名:Polylacturonic acid, Potassium salt, Sigma Chemical社製、カタログ番号P7276)2.0gを、超純水98.0gに攪拌し

ながら溶解した。濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離（遠心加速度：80,000×g）し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。上記上澄み液35gを、フードブラック2（C. I. フードブラック2）2.0g、グリセロール5.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール4650.8g、および超純水44.2gからなる溶液に添加した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0065】実施例6

ベクチン酸2.00gとトリエタノールアミン1.30gとを、超純水96.70gに攪拌しながら溶解した。濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離（遠心加速度：80,000×g）し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。上記上澄み液25gを、20重量%表面官能化カーボンブラック分散体（商品名：マイクロジェットC-Type CW1、オリエント化学工業社製）35g、グリセロール5.0g、1,5-ペンタンジオール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル5.0g、サーフィノールTGO.7g、および超純水24.3gを含有する混合物に添加した。この混合物を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0066】実施例7

ベクチン酸2.00gと水酸化リチウム水和物0.37gとを、超純水96.63gに攪拌しながら溶解した。わずかに濁りをおびた溶液を30分間超遠心分離（遠心加速度：80,000×g）し、得られた透明な上澄み液を少量のゲル化不純物から分離した。Congo Red（商品名：Congo Red、Aldrich Chemical社製、カタログ番号86,095-6、C. I. ダイレクトレッド28）25.0gを、最少量の脱イオン水に攪拌しながら溶解した。塩酸溶液（1M）を、溶液のpHがほぼ0.5となるまで上記攪拌Congo Red溶液にゆっくりと添加した。この混合物を中多孔度ガラス濾過器を用いて吸引濾過することにより、形成した析出物を濾取した。この固形物を、イソプロパノールで洗浄し、ジエチルエーテルで洗浄し、そして24時間真空乾燥した。このようにして得られた酸析Congo Red3.00gと、水酸化リチウム水和物0.39gと、グリセロール5.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール4650.80gと、超純水47.81gとを含有する溶液を調製した。この溶液に、上記で調製したベクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液30.00gを添加した。得られた混合溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過し

てインク組成物とした。

【0067】実施例8

実施例7で使用したものと同様の、ベクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液を、実施例7に記載の方法で調製した。すなわち、Benzopurpurin 4B（Aldrich Chemical社製、カタログ番号22,882-6、C. I. ダイレクトレッド2）25.0gを、最少量の脱イオン水に攪拌しながら溶解した。塩酸溶液（1M）を、溶液のpHがほぼ0.5となるまで上記攪拌Benzopurpurin 4B溶液にゆっくりと添加した。この混合物を中多孔度ガラス濾過器を用いて吸引濾過することにより、形成した析出物を濾取した。この固形物を、イソプロパノールで洗浄し、ジエチルエーテルで洗浄し、そして24時間真空乾燥した。このようにして得られた酸析Benzopurpurin 4B3.00gと、水酸化リチウム水和物0.37gと、グリセロール5.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール4650.80gと、超純水47.83gとを含有する溶液を調製した。この溶液に、上記ベクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液30.00gを添加した。得られた混合溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0068】実施例9

実施例7で使用したものと同様の、ベクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液を、実施例7に記載の方法で調製した。すなわち、Thiazol Yellow G（Aldrich Chemical社製、カタログ番号20,204-5、C. I. ダイレクトイエロー9）50.0gを、最少量の脱イオン水に攪拌しながら溶解した。塩酸溶液（1M）を、溶液のpHがほぼ0.5となるまで上記攪拌Thiazol Yellow G溶液にゆっくりと添加した。この混合物を中多孔度ガラス濾過器を用いて吸引濾過することにより、形成した析出物を濾取した。この固形物を、イソプロパノールで洗浄し、ジエチルエーテルで洗浄し、そして24時間真空乾燥した。このようにして得られた酸析Thiazol Yellow G2.80gと、水酸化リチウム水和物0.36gと、グリセロール5.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール4650.80gと、超純水48.04gとを含有する溶液を調製した。この溶液に、上記ベクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液30.00gを添加した。得られた混合溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0069】実施例10

比較例7で使用したものと同様の、ペクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液を、実施例7に記載の方法で調製した。すなわち、銅(II)フタロシアニン四スルホン酸(Aldrich Chemical社製、カタログ番号41, 205-8)6.00gと、水酸化リチウム水和物0.56gと、グリセロール5.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール465 0.80gと、超純水44.64gとを含有する溶液を調製した。この溶液に、上記ペクチン酸と水酸化リチウム水和物とを含有する溶液30.00gを添加した。得られた混合溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0070】比較例1

カヤラススープライエローRL(商品名、日本化薬(株)製、C. I. ダイレクトイエロー86)2.5g、グリセロール15.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水68.7gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0071】比較例2

カヤラススープライエローRL(商品名、日本化薬(株)製、C. I. ダイレクトイエロー86)2.50g、LMペクチン(商品名: LM-104AS、The Copenhagen Pectin Factory社製)0.06g、グリセロール5.00g、ジエチレングリコール5.00g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00g、サーフィノール465 0.80g、および超純水78.64gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0072】比較例3

カヤクリルローダミンFB(商品名、日本化薬(株)製、C. I. アシッドレッド52)2.5g、グリセロール15.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水68.7gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0073】比較例4

カヤクリルローダミンFB(商品名、日本化薬(株)製、C. I. アシッドレッド52)2.50g、LMペクチン(商品名: LM-104AS、The Copenhagen Pectin Factory社製)0.06g、グリセロール5.00g、ジエチレングリ

コール5.00g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00g、サーフィノール465 0.80g、および超純水78.64gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0074】比較例5

カヤラスターコイズブルー(商品名、日本化薬(株)製、C. I. ダイレクトブルー86)3.5g、グリセロール15.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水67.7gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0075】比較例6

カヤラスターコイズブルー(商品名、日本化薬(株)製、C. I. ダイレクトブルー86)3.5g、LMペクチン(商品名: LM-104AS、The Copenhagen Pectin Factory社製)0.06g、グリセロール5.00g、ジエチレングリコール5.00g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00g、サーフィノール465 0.80g、および超純水77.64gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0076】比較例7

フードブラック2(C. I. フードブラック2)2.0g、グリセロール15.0g、ジエチレングリコール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.0g、サーフィノール465 0.8g、および超純水69.2gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0077】比較例8

フードブラック2(C. I. フードブラック2)2.0g、LMペクチン(商品名: LM-104AS、The Copenhagen Pectin Factory社製)0.08g、グリセロール5.00g、ジエチレングリコール5.00g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00g、サーフィノール465 0.80g、および超純水79.12gを含有する溶液を調製した。この溶液を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0078】比較例9

20重量%表面官能化カーボンブラック分散体(商品名: マイクロジェットC-Type CW1、オリエント化学工業社製)35g、グリセロール15.0g、1,5-ベンタンジオール5.0g、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル5.0g、サーフィノール

ルTG 0.7g、および超純水39.3gを含有する混合物を調製した。この混合物を2時間攪拌した後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0079】比較例10

酸析Congo Redを、実施例7に記載の方法で調製した。得られた酸析Congo Red3.00gと、水酸化リチウム水和物0.39gと、LMペクチン（商品名：LM-104AS、The Copenhagen Pectin Factory社製）0.06gと、グリセロール5.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール465 0.80gと、超純水77.75gとを含有する溶液を調製した。この溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0080】比較例11

酸析Benzopurpurin 4Bを、実施例8に記載の方法で調製した。得られた酸析Benzopurpurin 4B3.00gと、水酸化リチウム水和物0.37gと、グリセロール15.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール465 0.80gと、超純水67.83gとを含有する溶液を調製した。この溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0081】比較例12

酸析Thiazol Yellow Gを、実施例9に記載の方法で調製した。得られた酸析Thiazol Yellow G2.80gと、水酸化リチウム水和物0.36gと、LMペクチン（商品名：LM-104AS、The Copenhagen Pectin Factory社製）0.06gと、グリセロール5.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール465 0.80gと、超純水77.98gとを含有する溶液を調製した。この溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とした。

【0082】比較例13

銅(II)フタロシアニン四スルホン酸(Aldrich Chemical社製、カタログ番号41,205-8)6.00gと、水酸化リチウム水和物0.56gと、グリセロール15.00gと、ジエチレングリコール5.00gと、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8.00gと、サーフィノール465 0.80gと、超純水64.64gとを含有する溶液を調製した。得られた混合溶液を、2時間攪拌後、5μmステンレス製メッシュにより濾過してインク組成物とし

た。

【0083】得られたインクの着色剤と、主要な添加成分をまとめると次の表の通りである。

【0084】

【表1】

表1		
試料	着色剤	添加成分
実施例1	C. I. ダイレクトイエロー86	ペクチン酸 ジ-n-プロピルアミン
実施例2	C. I. アシッドレッド52	ペクチン酸 シクロヘキシルアミン
実施例3	C. I. ダイレクトブルー86	ペクチン酸 モルホリン
実施例4	C. I. フードブラック2	ペクチン酸 トリメチルアミン
実施例5	C. I. フードブラック2	ペクチン酸 水酸化カリウム
実施例6	カーボンブラック分散体	ペクチン酸 トリエタノールアミン
実施例7	C. I. ダイレクトレッド28	ペクチン酸 水酸化リチウム水和物
実施例8	C. I. ダイレクトレッド2	ペクチン酸 水酸化リチウム水和物
実施例9	C. I. ダイレクトイエロー9	ペクチン酸 水酸化リチウム水和物
実施例10	銅(II)フタロシアニン 四スルホン酸	ペクチン酸 水酸化リチウム水和物
比較例1	C. I. ダイレクトイエロー86	無
比較例2	C. I. ダイレクトイエロー86	LMペクチン
比較例3	C. I. ダイレクトレッド52	無
比較例4	C. I. ダイレクトレッド52	LMペクチン
比較例5	C. I. ダイレクトブルー86	無
比較例6	C. I. ダイレクトブルー86	LMペクチン
比較例7	C. I. フードブラック2	無
比較例8	C. I. フードブラック2	LMペクチン
比較例9	カーボンブラック分散体	無
比較例10	C. I. ダイレクトレッド28	LMペクチン
比較例11	C. I. ダイレクトレッド2	無
比較例12	C. I. ダイレクトイエロー9	LMペクチン
比較例13	銅(II)フタロシアニン 四スルホン酸	無

【0085】インク性能の評価試験

連続印刷試験

上記インク組成物の連続印刷における信頼性を次のように評価した。まず、インク組成物を脱気し、熱融着性シールを有するアルミニウム製バックに入れ、密封した。密封されたインク組成物をインクジェット記録プリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）に装着した。全てのノズルを用いた直線をまず印刷した結果、全てのノズルからインク滴が良好な飛行特性を持って吐出されていることが確認された。つぎに、べた印字部分と直線とが組み合わされたパターンを、A4サイズの記録紙に印刷した。100枚ごとにインク滴の飛行特性の変化、ノズル目詰まりの発生、および5%以上の印刷濃度の低下が生じているかどうかを調べた。合計10,000枚の記録紙に印字を行ったが、全ての実施例および比較例のインク組成物においてインク滴の飛行特性の変化、ノズル目詰まりの発生、および5%以上の印

刷濃度の低下は観察されなかった。

【0086】断続印刷試験

上記インク組成物の断続印刷における信頼性を次のように評価した。まず、上記連続印刷試験と同様にインク組成物をプリンターに充填した。さらに、上記連続試験と同様に、全てのノズルからインク滴が良好な飛行特性を持って吐出されていることを確認した。次に、全ノズルのそれぞれから一インク滴を吐出し、その後印刷を一時休止し、その間印刷ヘッドにキャップをせず置いた。その後、再び全ノズルのそれぞれから一インク滴を吐出し、再度印刷を休止する操作を繰り返した。その際、印刷を休止する時間を5秒ずつ長くした。すなわち、最初の印刷休止時間を5秒とし、次の休止時間を10秒、さらに次の休止時間を15秒としていった。そして、最初の一つのノズルからの吐出不良が生じた際の休止時間を調べた。その結果、全ての実施例および比較例のインク組成物について休止時間は90秒以上であった。

【0087】印刷ヘッド中の長時間保存試験

上記インク組成物の印刷ヘッド中の長期保存時の信頼性を次のように評価した。まず、上記連続印刷試験と同様にインク組成物をプリンターに充填した。さらに、上記連続試験と同様に、全てのノズルからインク滴が良好な飛行特性を持って吐出されていることを確認した。次に、印刷ヘッドからインク供給系をはずし、インク組成物が満たされたままの印刷ヘッドをプリンターより取り出した。この印刷ヘッドをキャップをせずに40℃に保たれた恒温槽に7日間放置した。その後印刷ヘッドをプリンターに戻し、インク供給系を接続した。次にクリーニング操作を行い、その後全てのノズルからインク滴を吐出するパターン印刷を行った。その際、全てのノズルからインク滴が良好に吐出される状態となるまで、クリーニング操作を行った。その結果、3回以下のクリーニング操作によって、全ての実施例および比較例のインク組成物について、全てのノズルからインク滴を吐出させることができた。

【0088】温度安定性試験

上記インク組成物の温度変化に対する信頼性を次のように評価した。まず、インク組成物を脱気し、30mlのガラスビンに密封した。このガラスビンを60℃の恒温槽中に24時間置き、次に-30℃の冷蔵庫に移し24時間置いた。この二つの温度サイクルを10回繰り返した。その後、インク組成物を解凍して室温とし、沈殿物の有無および色の変化の有無を調べた。その結果、全ての実施例および比較例のインク組成物について沈殿物および色の変化は観察されなかった。

【0089】速乾性試験

上記の全てのインクについて、ベタ印字パターン(360dpi)を印刷し、印字部を擦った。印刷は、MJ-700V2Cプリンターを用いて実施した。印刷が汚

ない時間を測定した。全ての実施例および比較例のインク組成物について、印字後10秒後の擦りによっては汚れは発生しなかった。

【0090】印刷品質評価試験1

MJ-700V2Cプリンターを用いて、標準的な一連の日本の漢字を、ゴシックおよび明朝フォントを4ポイントの大きさで印字した。試料は、360dpiで印字した。4種の普通紙Xerox4024、Xerox R、やまゆり、およびConqueror Laidを使用した。印刷物を光学顕微鏡を用いて観察し、次の基準に従い評価した。

【0091】印字された漢字において、

一細かな間隙にインクが入り込まず、鮮鋭であった

(A)、

一鮮鋭であるが、画数が約15を超える漢字において細かな間隙に多少のインクの入り込みがあった(B)、

一鮮明でなく、画数が約10を超える漢字において細かな間隙に顕著なインクの入り込みがあった(NG)。

【0092】以上の結果は、次の第2表に示されるとおりであった。

【0093】印刷品質評価試験2

MJ-700V2Cプリンターを用いて解像度360dpiで印刷した1ドット線幅を測定した。上記印刷評価試験1と同様の普通紙を使用した。その結果は、次の第2表に示されるとおりであった。

【0094】

【表2】

第2表

試料	印字品質	平均線幅(μm)
実施例1	A	110
実施例2	A	110
実施例3	A	105
実施例4	A	110
実施例5	A	110
実施例6	A	95
実施例7	A	110
実施例8	A	110
実施例9	A	110
実施例10	A	110
比較例1	NG	125
比較例2	NG	125
比較例3	NG	130
比較例4	NG	130
比較例5	NG	125
比較例6	NG	125
比較例7	NG	130
比較例8	NG	130
比較例9	B	105
比較例10	NG	125
比較例11	NG	130
比較例12	NG	125
比較例13	NG	130